

УДК 541.183+54-16+539.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИАНОФЕРРАТОВ (II) ОЛОВА (II) И ЕГО ВОДОРОДНЫХ И ЛИТИЙ-НАСЫЩЕННЫХ ФОРМ

Т.А.Денисова, Л.Г.Максимова, Е.В.Поляков, О.Н.Леонидова, Н.А.Журавлёв,
А.П.Тютюнник, М.В.Кузнецов
Институт химии твёрдого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
denisova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2004 г.

В работе приведены результаты рентгеноструктурного и физико-химического исследования синтезированных цианоферратов (II) олова (II): $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ – ромбоэдрического (1), $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – тригонального (2), а также водородных $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), (4) и литий-насыщенных форм на их основе (5). Показано, что исследуемые цианоферраты обладают комплексом кислотно-основных, сорбционных свойств, а соединения (5) – высокими величинами проводимости. Величина σ в литий-насыщенных формах цианоферратов (II) олова при температуре 22–80°C составляет $10^{-3,5} - 10^{-2,0} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Высказано предположение о возможном механизме сорбции хлорида лития.

Денисова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, учёный секретарь ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: спектроскопия, синтез и реакционная способность неорганических соединений, химия твёрдого тела.

Автор более 90 печатных работ.

Максимова Лидия Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: синтез и реакционная способность неорганических соединений, химия координационных соединений.

Автор более 70 печатных работ.

Поляков Евгений Валентинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: теория реакционной способности микроэлементов в гетерогенных системах, их состояние, разделение и концентрирование.

Автор более 110 печатных работ, 2 монографий.

Журавлёв Николай Алексеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: спектроскопия, химия твёрдого тела.

Автор более 40 печатных работ.

Леонидова Ольга Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: кристаллохимия неорганических соединений, химия твёрдого тела.

Автор более 30 печатных работ.

Тютюнник Александр Петрович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: кристаллохимия, структурный анализ.

Автор более 60 печатных работ.

Кузнецов Михаил Владимирович – доктор химических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: поверхность, электронная спектроскопия, адсорбция, пленки, переходные металлы, нитриды, оксиды, карбиды, халькопириты.

Автор более 60 печатных работ.

Структура и свойства цианоферратов (ЦФ) р-элементов в настоящее время изучены в меньшей степени, чем ЦФ легких переходных металлов. Возрастание интереса к этому классу соединений связано с получением композиционных

электродов на основе ЦФ (II), (III) ряда других металлов, обладающих электрохромным эффектом и высокой селективностью к щелочным катионам [1–4], а также возможностью использования в качестве прекурсоров для получения молекуляр-

ных магнитных материалов [5]. Между тем, обзор литературных данных по химии ЦФ обнаруживает существенный пробел в исследовании как нормальных, так и смешанных комплексов, образованных с участием р-элементов. В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось обобщение результатов по синтезу, изучению структуры и физико-химическим исследованиям цианоферратных (II) комплексов олова (II) и полученным на их основе водородным и литий-насыщенным формам.

Экспериментальная часть

Кристаллогидрат цианоферрата (II) олова (II): $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (1) выделен гидрохимическим способом, а безводный и низководный комплекс $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2) получен термообработкой исходного образца при 70°C на воздухе [6-8]. Водородные формы $\text{H}_{2x}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3) и (4), (где максимальное значение $x = 0,4$), получены кислотной обработкой цианоферратов олова указанных составов [7, 8]. Условия получения и идентификации новых соединений приведены в [6-12]. В настоящей работе осуществлен синтез литий-насыщенных форм цианоферратов (II) олова методом сорбции из растворов хлорида лития. Исходными соединениями при сорбции были кристаллогидрат состава $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (ромбоэдрический), а также водные растворы LiCl с концентрацией 0; 0,29; 0,57; 0,86; 1,14; 1,43; 1,71 моль/л и $\text{pH} \approx 2$. Аналогично описанному проведена сорбция и на тригональном комплексе $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, при этом концентрация водного раствора LiCl была оптимальной и составляла 1,43 моль/л. После насыщения цианоферратов в растворах LiCl в течение длительного времени (≈ 70 час.) образцы отфильтровывали, сушили на воздухе и исследовали различными физико-химическими методами.

Химический состав образцов – литий-насыщенных форм цианоферратов (II) определяли аналогично [6, 8]. Содержание воды в осадках находили по результатам термического анализа в атмосфере воздуха с помощью дериватографов Q-1000 фирмы MOM и SETARAM. Состав протонных группировок определяли путём анализа низкотемпературных спектров протонного магнитного резонанса (ПМР), записанных на спектрометре ЯМР широких линий с рабочей частотой 90 МГц. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на автодифрактометре STADI-P(STOE) с использованием $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения в трансмиссионной геометрии. Электропроводность литий-насыщенных форм ЦФ(II) олова и свинца и годово-

графы импеданса измеряли с помощью анализатора частотных характеристик Solartron 1260 (диапазон частот 1 – 10^6 Гц) Перед электрохимическими измерениями их прессовали в таблетки.

Обсуждение результатов

Цианоферратные (II) комплексы олова (II)

Рентгенографически обнаружено, что $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (1) имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 7,3495 \text{ \AA}$, $c = 22,8546 \text{ \AA}$, R-3 (148, Z=3); а безводный ЦФ (II) олова, изоструктурный $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2) – тригональную с параметрами: $a = 7,1805(1)$, $c = 5,3639(1) \text{ \AA}$, P-3, Z=1.

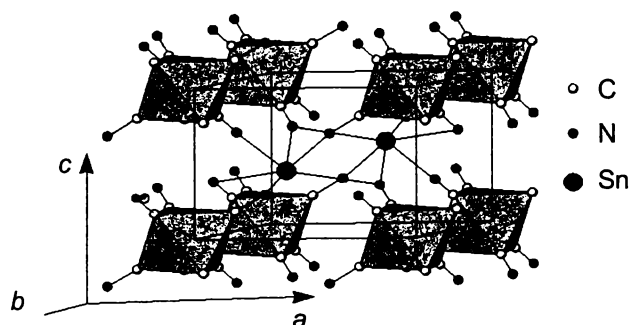


Рис.1. Модель тригональной кристаллической структуры безводного цианоферрата (II) олова: $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

Для безводного комплекса $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ на основе рентгено- и нейтронографических исследований установлен слоистый характер кристаллической структуры [9]. У соединений этого типа катионы металла ($M = \text{Sn (II)}$) расположены в межслоевом пространстве и соединяют тригональные гексацианоферратные слои через мостиковую связь $M-N$ по три октаэдрических комплекса $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ от каждого слоя (к.ч. $= 3+3$) (рис. 1). На каждый катион металла приходится по три коротких $M-N(1)$ и три длинных $M-N(2)$ связи. На основе рентгеноструктурных исследований безводного комплекса $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ [9], впервые осуществлены квантово-химические расчеты электронного строения и параметров химической связи [13, 14]. Сравнение величин заселённости перекрывания кристаллических орбиталей с аналогичными значениями для изоструктурного соединения свинца [13-14], позволило установить корреляцию между прочностью связей $M-N(2)$, объединяющих октаэдрические слои $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, и понижением термической устойчивости цианоферратов (II) в ряду $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow \text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. По данным термического анализа у $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ температура начала разложения составляет 320°C, а у $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 280°C.

Систематическое изучение ИК и КР спектров

кристаллогидратной и безводной фаз цианоферратов (II) олова [12] показало, что изменение положения линий в их колебательных спектрах определяется структурным типом ЦФ, прочностью мостиковых связей М–N(1), гидратным составом. При переходе от ромбоэдрического ЦФ(II) олова к тригональному комплексу наблюдается уменьшение (\sim на 14 см^{-1}) частот валентных колебаний $\nu_{\text{C-N}}$, проявляющихся в области $2074\text{--}2060\text{ см}^{-1}$ по ИК, и $2068\text{--}2127\text{ см}^{-1}$ по КР спектрам. Частоты, характеризующие валентные колебания связей $\nu_{\text{Fe-C}}$ при $385\text{--}476\text{ см}^{-1}$; и деформационные $\delta_{\text{Fe-CN}}$ при $598\text{--}600\text{ см}^{-1}$ по ИК и $447\text{--}507\text{ см}^{-1}$ по КР при этом почти не изменяются.

В длинноволновой области ИК спектра кристаллогидратного образца цианоферрата (II) олова обнаружены полосы поглощения, характеризующие валентные колебания молекул подвижной, слабосвязанной воды цеолитного типа ($3500, 3630\text{ см}^{-1}$), а также молекул воды, связанной водородной связью (3390 см^{-1}). Анализ спектров ПМР [6, 8] показал, что последняя является жесткосвязанной водой, координированной внешне-сферным катионом.

Маловодный образец ЦФ(II) – $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, параметры кристаллической решетки которого совпали с таковыми для безводной формы, гидратирован по поверхности. Согласно данным ПМР, ИК и ЭСХА [6, 8, 10] он содержит кроме молекулярной воды протонные группировки типа OH , H_3O^+ , образовавшиеся в результате гидролиза данного комплекса на поверхности кристаллитов.

Обнаружено, что одновременное присутствие нескольких видов протонных групп в цианоферратах (II) олова обеспечивает своеобразное сочетание кислотно-основных, ионнообменных свойств и проводимости, составляющей при комнатной температуре величины 10^{-6} и $10^{-7}\text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$ [7, 8]. Проведенные ранее эксперименты по кислотной ($C_{\text{HCl}} = 0\text{--}1,5$ моль/л) обработке цианоферрата олова разных структурных модификаций позволили получить его водородные формы: $\text{H}_{2x}\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где максимальное $x = 0,4$. На основе исследования кислотно-основных свойств водородных форм: ромбоэдрической (3), и тригональной (4), проведенного методом ионообменной сорбции следовых количеств хлорида стронция, установлено присутствие до трех типов катионных обменных центров, различающихся константой кислотной диссоциации [8]. Вычисленное по результатам моделирования распределение кислотных центров в зависимости от pH также подтвердило наличие у водород-

ной формы ЦФ Sn(II) трех типов катионных обменных центров. Первые два слабокислотных протонных центра образуются в результате гидролиза на поверхности цианоферрата (II) олова (предположительно это $\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ и Sn-OH) и проявляются на спектрах ПМР в виде вышеуказанных протонных группировок. Третий центр проявляется при $\text{pH} > 6$ и, вероятно, соответствует структурному фрагменту гидрооксокомплекса олова $[\text{Sn-OH}]^+$. Можно допустить, что аналогичные катионные группировки образуются и при гидролизе солевых форм цианоферратов (II) на поверхности их кристаллитов. На основе проведенных в [8] экспериментов отмечено усиление кислотных свойств при переходе от ромбоэдрической к тригональной форме цианоферрата олова. Из сорбционных данных и найденной величины коэффициента распределения микроколичеств стронция $K_d = 10^4\text{ мл/г}$ обнаружено, что полученные водородные формы цианоферратов (II) олова могут использоваться в качестве селективных сорбентов для извлечения стронция [8, 11].

Поскольку параметры кристаллической решетки водородных форм не меняются по сравнению с исходной солевой формой $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 3,3$ или $0,5$), сделано заключение, что замещение ионов олова на водород происходит на поверхности кристаллитов ЦФ. Величина электропроводности водородной формы тригонального ЦФ олова на порядок выше солевой и составляет при комнатной температуре величину $10^{-5}\text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что объясняется увеличением числа носителей заряда – протонов. Подвижные ионы водорода способны обмениваться на катионы, что открывает новые возможности к модификации состава и свойств ЦФ.

Литий-насыщенные формы цианоферратов (II) олова (II).

Учитывая возможность молекулярной сорбции хлоридов ряда элементов (LiCl , CaCl_2 , SrCl_2) цианоферратными комплексами олова [6] и наличие в них слабокислотных ионообменных центров [6, 8, 10], нами проведено систематическое изучение этого процесса. Условия сорбционного эксперимента описаны выше. В результате выделены из растворов насыщенные солями лития цианоферраты (II) Sn (II) различных структур.

Из данных химического и термического анализов следует, что в образцах, полученных обработкой ромбоэдрического $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах LiCl , кроме основного комплекса ЦФ (II) олова, присутствуют молекулы кристаллогидратной воды и литий в виде хлорида. При этом количество лития в выделенных после сорб-

ции осадках возрастает соответственно увеличению его концентрации в исходных растворах LiCl (рис. 2).

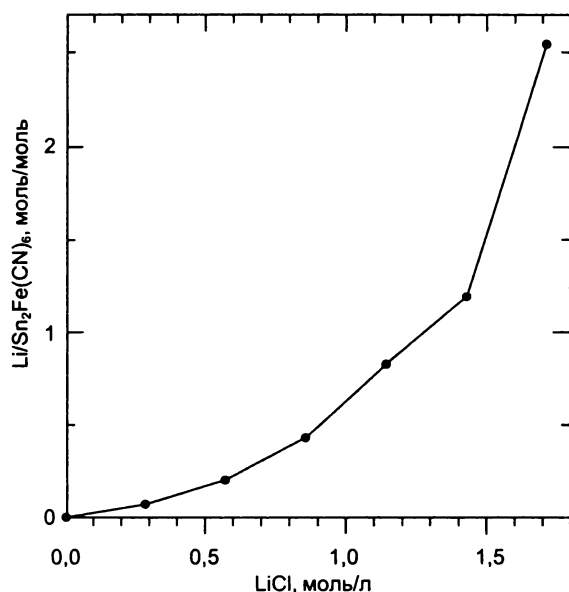


Рис. 2. Зависимость молярного соотношения $\text{Li}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в литий-насыщенных формах ЦФ олова (ромбоэдрич.) от исходной концентрации LiCl в растворе

Одновременно с насыщением солью лития в образцах растёт общее содержание воды от 3 до 8 молей на моль цианоферрата олова. При этом на каждый атом лития приходится около 1,5 молекул воды (рис. 3).

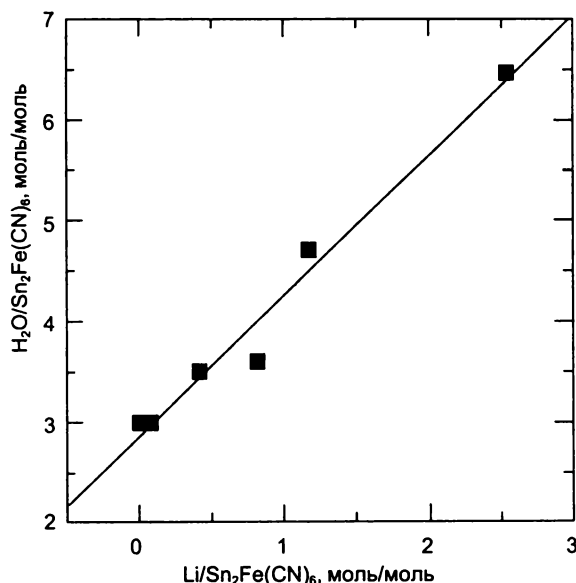


Рис. 3. Зависимость общего содержания воды $\text{H}_2\text{O}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ от содержания лития $\text{Li}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в литий-насыщенных формах ЦФ олова (ромбоэдрич.)

В спектрах ПМР литий-насыщенных форм при -150°C на линии от молекулярной воды наблюдается плечо при ± 10 Гс, которое в образце исходного цианоферрата олова [6, 8] может быть связано с наличием трехспиновых группировок типа H_3O^+ вследствие частичного поверхностного гид-

ролиза. Однако увеличение интенсивности указанного плеча с ростом содержания LiCl в литий-насыщенных образцах ЦФ обусловлено не столько изменением числа кислых протонов, сколько увеличением вклада межмолекулярных взаимодействий молекул воды вследствие более развитой сетки водородных связей.

Рентгенографически установлено, что кристаллическая структура исходного ромбоэдрического комплекса $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ с увеличением количества сорбированного хлорида лития не меняется до определенного предела. Однако, на рентгенограммах образцов, обработанных в растворах LiCl концентрации 1, 1,4 моль/л и выше проявляются и усиливаются рефлексы тригонального ЦФ(II) олова. Это свидетельствует о наблюдаемом фазовом переходе.

На рис. 4 приведены типичные температурные зависимости электропроводности (σ) образцов, полученных из $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ и растворов хлорида лития различной концентрации.

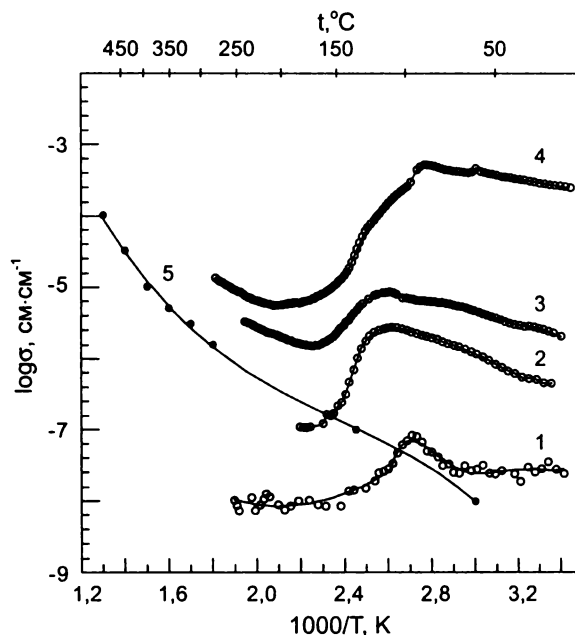


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности образцов, полученных из $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ и растворов хлорида лития с концентрацией LiCl, моль/л: 1 – 0,29; 2 – 0,57; 3 – 1,14; 4 – 1,43; 5 – точки «LiCl-solid» [15, 16]. Скорость нагрева образцов – 1,5 град./мин.

Видно, что при любой температуре увеличение количества хлорида лития в растворе ведет к росту проводимости образца. Величина σ при 80°C увеличивается от значения $10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для исходного $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ до $10^{-3,5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для образца, полученного из растворов с концентрацией лития 1,43 моль/л. Годографы импеданса при 20°C представляют собой полуокружности, что характерно для ионного типа проводимости. Можно предположить, что носителями ионного тока

при комнатной температуре являются ионы Li^+ и H^+ . При повышении температуры электропроводность сначала растет, а затем уменьшается. Наблюдаемая при этом нелинейность зависимости $\sigma(T)$ (в координатах Аррениуса), а также их небольшой наклон в интервале 20–100 °С являются результатом одновременного увеличения подвижности ионов и уменьшения концентрации протонов при дегидратации. После полного удаления воды ($\approx 200^\circ\text{C}$) ионный характер проводимости сохраняется, а увеличение σ с ростом содержания лития указывает на преимущественный перенос ионов лития. При этом наклоны кривых $\sigma(T)$ образцов с разным содержанием лития при температурах выше 200 °С и до начала их распада ($\approx 300^\circ\text{C}$) совпадают с наклоном кривой для безводного хлорида лития (рис. 4, кривая 5) [15, 16]. Таким образом, указанные соединения в интервале температур 20–200 °С являются смешанными литий-водородными проводниками. В соответствии с вышеизложенными фактами увеличение проводимости образцов литий-насыщенных форм по сравнению с исходными соединениями в первую очередь связано с механизмом молекулярной сорбции [4]. Согласно последнему катион и анион молекулярно сорбируемого соединения находятся в разных участках поверхности кристаллической решетки сорбента и у катиона возникает больше возможностей для трансляции. С другой стороны, сорбируемые катионы лития при низких температурах являются аквакомплексами $[\text{Li}(\text{OH}_2)_4]^+$, т.е. имеют свою гидратную оболочку, которая включается в поверхностную сетку водородных связей сорбента – цианоферрата, делая ее более развитой и тем самым, обеспечивая более быстрый перенос протонов. Таким образом, оба фактора – молекулярная сорбция LiCl и гидратация ионов лития приводят к увеличению электропроводности.

С целью выяснения влияния типа кристаллической решетки на проводимость исследуемых комплексов изучена сорбция хлорида лития на цианоферрате (II) олова с тригональной структурой состава $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Анализ дериватограммы полученной литий-насыщенной формы тригонального ЦФ (II) олова показал, что количество воды в образце увеличивается от 0,5 до 4,7 молекул H_2O на моль $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Неизменность кристаллической структуры после выдержки в растворе LiCl свидетельствует о том, что сорбция хлорида лития происходит на поверхности кристаллитов данного цианоферрата олова. По результатам химического анализа хлорид лития на цианоферрате (II) с тригональной структурой сорбируется в меньшем количестве ($\text{Li}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \approx 0,7/1$) по

сравнению с ромбоэдрическим цианоферратом олова, приготовленным аналогично (выдержка в эксикаторе до равновесия при относительной влажности 65 %). Однако его электропроводность при 70–100 °С на полтора порядка превышает величину σ ромбоэдрического (рис. 5).

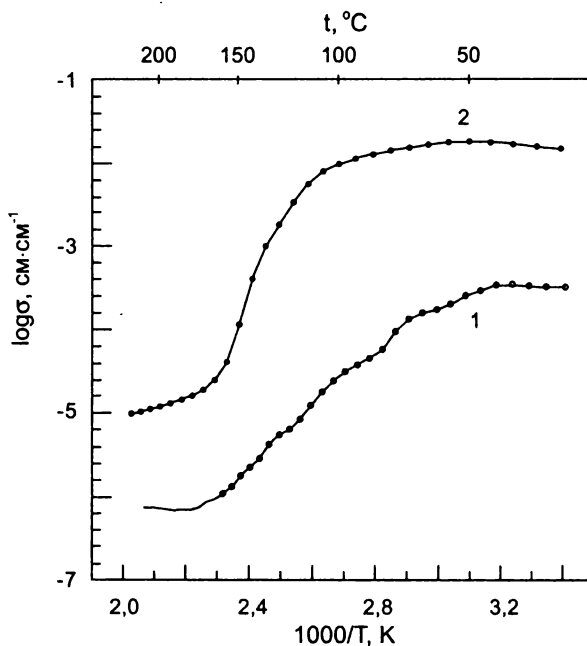


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности образцов на основе цианоферратов (II) олова и хлорида лития. 1 - $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (ромбоэдрич.), $\text{Li}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \approx 1/1$; 2 - $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (тригональн.), $\text{Li}/\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \approx 0,7/1$

Вероятно, в случае тригонального цианоферрата олова дополнительный вклад в проводимость вносят кислые протоны, возникающие на поверхности кристаллитов как в результате гидролитического расщепления воды, так и образования водородных форм цианоферратов [8]. Возможно также, что механизмы сорбции LiCl на тригональных и ромбоэдрических структурах цианоферратов (II) различны: наличие кислых протонов на поверхности ЦФ (II) с тригональной структурой может приводить к сорбции лития по ионообменному механизму в отличие от кристаллогидратных фаз, где преобладает молекулярная сорбция LiCl . Изучение механизма сорбции LiCl на ЦФ (II) олова и других р-элементов, а также доказательство роли того или иного механизма на проводимость исследуемых комплексов, имеющих разные структурные типы кристаллической решетки, требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 02-03-32806 и программы поддержки совместных исследований ученых УрО – СО – ДВО РАН

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В.Тананаев, Г.Б.Сейфер, Ю.Я.Харитонов и др. М.: Наука, 1971. 320 с.
2. Sharpe A.G. The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. Academ. Press. London, New York, San Francisco, 1976. 302 p.
3. Ochs S. Optical detection of electron transport in thin films of prussian blue / S.Ochs, E.Gradner, E.Mohler // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V.100. P. 594-598.
4. Вольхин В.В. Сорбционные свойства ферроцианидов двухвалентных переходных металлов // Неорган. материалы 1979. Т.15, № 6. С. 1086-1091.
5. Ently W.R. High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: spontaneous / W.R.Ently, G.S.Giolami // Science. 1995. V.268. P. 397-398.
6. Поляков Е.В. Молекулярная сорбция на ферроцианидах олова / Е.В.Поляков, Т.А.Денисова, Л.Г.Максимова и др. // Журнал неорган. химии. 1997. Т.42, №3. С. 365-370.
7. Polyakov E.V. Nev group of ferricyanides of p-elements as precursors for the synthesis of molecular magnets / E.V.Polyakov, T.A.Denisova, L.G.Maximova // European research conferences / EICS VII "Inorganic Chemistry", San Felui de Guixols, Spain, 1998. P. 5.
8. Поляков Е.В. Водородные и солевые формы ферроцианида олова – прекурсоры смешанных ферроцианидов / Е.В.Поляков, Т.А.Денисова, Л.Г.Максимова и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т.45, № 2. С.334-340.
9. Zubkov V.G. Anhydrous tin and lead hexacyanoferrates (II). Part I. Synthesis and crystal structure / V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, I.F.Berger, L.G.Maksimova et.al. // J. Solid State Sciences. 2001. V.3, № 3. P. 361-367.
10. Кузнецов М.В. РФЭС исследование цианоферрата (II) олова / М.В.Кузнецов, Л.Г.Максимова, Т.А.Денисова и др. // Второй семинар СО РАН – УрО РАН "Новые неорганические материалы и химическая термодинамика". Тезисы докладов. Екатеринбург, 2002. С.242.
11. Максимова Л.Г. Цианоферраты (II), (III) тяжёлых р-элементов и композиты на их основе / Л.Г.Максимова, Т.А.Денисова, О.Н.Леонидова, Н.А.Журавлёв, В.М.Зайнуллина, С.А.Ковязина, Е.В.Поляков, В.Г.Зубков // Сборник трудов: Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ОДРО-2003, 8-11 сентября, г.Сочи. С. 183-186.
12. Денисова Т.А. Колебательные спектры цианоферратных (II), (III) комплексов олова и свинца / Т.А.Денисова, Л.Г.Максимова, С.А.Ковязина, Е.В.Поляков и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49, №9. С.1531-1537.
13. Zhukov V.P. Anhydrous tin and lead hexacyanoferrates (II). Part II. Electronic structure and chemical bonding / V.P.Zhukov, V.M.Zainullina, V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, T.A.Denisova // Solid State Sciences. 2001. V.3, №5. P.539-544.
14. Зайнуллина В.М. Особенности химической связи в безводных гексацианоферратах (II, III) свинца (II) и олова (II) / В.М.Зайнуллина, В.П.Жуков, В.Г.Зубков, А.П.Тютюнник, Л.Г.Максимова, Т.А.Денисова // Журн. структур. химии. 2004. Т.45, № 2. С.215-219.
15. Sharon M. Ionic conductivity of pure and Ca^{2+} - and Sr^{2+} -doped single crystals of LiCl / M.Sharon, R.R.Prathapango // J. Solid State Chem. 1981. V.40, №1. P.20-27.
16. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела. Т1 / А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин. СПб.: Изд-во С-Петербур. ун-т, 2000. 616 с.

* * * * *

PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF TIN (II) CYANOFERRATES (II) AND OF THEIR PROTONATED AND LITHIUM-SATURATED FORMS

T.A.Denisova, L.G.Maksimova, E.V.Polyakov, O.N.Leonidova, N.A.Zhuravlev, A.P.Tyutyunnik, M.V.Kuznetsov

Results of X-ray and physicochemical investigations of the synthesized rhombohedral $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (1) and trigonal $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2) tin (II) cyanoferrates (II) and also of their protonated (3,4) and lithium-saturated (5) forms are described in the paper. Acid-base and sorption characteristics of the mentioned compounds are shown including high ion conductivity (s) of the compound (5). The value of (s) is estimated $10^{-3,5} - 10^{-2,0} \text{ Cmsm}^{-1}$. The mechanism of LiCl sorption by the cianoferrates is discussed.